



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift  
10 DE 42 33 289 A 1

21 Aktenzeichen: P 42 33 289.3  
22 Anmeldetag: 2. 10. 92  
43 Offenlegungstag: 7. 4. 94

51 Int. Cl. 5:  
C 08 L 75/04  
C 08 J 9/14  
C 08 J 9/30  
C 08 G 18/40  
C 08 G 18/48  
B 32 B 27/40  
B 32 B 5/18  
B 01 J 20/26  
B 01 J 20/32  
A 61 L 15/42  
A 61 F 13/00  
A 61 F 13/02  
// C08L 75/08, C08G  
18/10, 18/16 (C08G  
18/40, 101:00)

DE 42 33 289 A 1

71 Anmelder:  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

72 Erfinder:  
Kenndoff, Jochen, Dr., 2104 Hamburg, DE; Sachau,  
Günther, 2085 Quickborn, DE; Lenuck, Vadim, 2000  
Hamburg, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 36 10 645 C2  
DE 41 11 098 A1  
DE 37 18 856 A1  
DE 37 08 955 A1  
DE 90 03 033 U1  
US 50 65 752  
US 50 64 653  
US 49 85 476  
US 49 73 608  
EP 04 53 286 A2  
EP 4 11 236 A2

WO 85 05 373 A1  
WO 92 03 172  
JP 58-108232 A. In: Patents Abstracts of Japan,  
C-186, Sept. 14, 1983, Vol. 7, No. 209;

54 Hydrophile Polyurethanschaumgele und Verfahren zu deren Herstellung

57 Hydrophile Polyurethangelschäume sind erhältlich aus  
einem in der Beschreibung definierten Polyurethangel, ei-  
nem Wasser absorbierenden Material und einem nichtwäßri-  
gen Schäumungsmittel und können in der Medizin verwen-  
det werden.

DE 42 33 289 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyurethan-Hydrogelschäume, insbesondere solche für medizinische Anwendungen sowie Verfahren für ihre Herstellung.

Hydrogele sind makromolekulare, natürliche oder synthetische Stoffe, die aufgrund eines hohen Gehaltes an hydrophilen Gruppen in der Lage sind, Wasser absorbtiv zu binden. Die Wasseraufnahmekapazität vieler Hydrogele beträgt das Mehrfache des Eigengewichtes der wasserfreien Substanz.

Hydrogele werden in vielfältiger Form in der Medizin eingesetzt. Besonders geeignet sind sie für die Wundversorgung. Sie können Wunden vor der Austrocknung schützen, Wundsekret aufsaugen, als Matrix für Wirkstoffe aller Art dienen und auch als Basis für die Besiedelung mit autologen oder heterologen Hautzellen dienen.

Hydrogele können unter anderem in Form von Schäumen verwendet werden. Schäume zur Versorgung von Hautwunden oder chirurgischen Wunden sind an sich bekannt. Hauptsächlich finden dabei Polyurethanschäume oder Kollagenschäume Verwendung.

Die Hydrogele des Standes der Technik haben jedoch verschiedene Nachteile:

Aufgrund ihrer Hydrophilie sind die meisten in Frage kommenden Stoffe wasserlöslich. Dies ist meist unerwünscht, weil derartige Produkte nicht formstabil sind. Außerdem lösen sich derartige Produkte in unerwünschter Weise am Einsatzort auf und stehen dann für den vorgesehenen Zweck nicht mehr zur Verfügung.

Andere Produkte zeichnen sich durch starke Polymervernetzung aus. Dadurch werden zwar manche der Nachteile der genannten Stoffklasse vermieden; die Quellbarkeit dieser Stoffe ist jedoch weitgehend eingeschränkt oder verloren.

Auch selbstklebende Gelschäume sind an sich bekannt. Diese lassen sich zwar im allgemeinen recht gut auf der Haut fixieren, haben aber meistens den Nachteil, daß ihre Wasseraufnahmekapazität und Wasserabgabekapazität stark eingeschränkt sind.

Weiterhin sind hydrophile Schäume aus Polyurethangelen bekannt. Die PCT-Anmeldung WO-88/01878 beschreibt selbstklebende Polyurethanschäume bzw. Polyurethanschäume, welche unter anderem einpolymerisierte Methacrylate enthalten können. Die Herstellung dieser Schaumgele erfolgt jedoch durch Zusatz von Wasser.

Polyurethangele auf der Basis einer Polyurethanmatrix und höhermolekularen Polyolen werden auch in EP-B-0 057 839 beschrieben. Selbsthaftende Flächengebilde aus Polyurethangelen sind aus EP-B-0 147 588 bekannt. Die in diesen beiden letztgenannten Schriften offenbarten Polyurethangele sind ungeschäumt. Die selbstklebenden Gele haben Isocyanatkennzahlen von 15 bis 70 (EP 147 588).

Hieraus geht hervor, daß die OH-Funktionalität stets im deutlichen Überschuß vorliegt.

In der EP-B-57839, die keine selbsthaftenden medizinischen Heftpflaster, sondern wirkstoffhaltige Gelmassen oder Abform- oder Eingießmassen zum Gegenstand hat, wurde das Schäumen solcher Massen mit Luft bereits erwähnt.

Die Patentanmeldung EP 0 453 286 beschreibt superabsorbierende Schaumkompositionen. Das Schäumen wird hier durch die Anwesenheit von Wasser, gegebenenfalls durch zusätzliche niedrig siedende organische Lösungsmittel erreicht.

EP 0 196 364 beschreibt hydrophile Polyurethanschäume, die mit wasserabsorbierenden Polymeren auf Basis eines Copolymers der Acrylsäure und Kaliumacetat gefüllt sein können und für medizinische Zwecke gedacht sind. Das Polyurethan wird auf Basis von MDI hergestellt. Der eingesetzte Polyether hat eine Mindestfunktionalität von 2 Hydroxylgruppen, bevorzugt jedoch 2 bis 3 Hydroxylgruppen. Das Verhältnis NCO/OH ist stöchiometrisch. Damit ist eine Variation der Eigenschaften nur sehr begrenzt möglich. Außerdem handelt es sich nicht um ein gelförmiges Polyurethan. Geschäumt kann mit Druckluft oder mit anderen, nicht mit dem Isocyanat reagierenden Gasen oder mit Hilfe von niedrig siedenden Lösungsmitteln werden. Die Mischung von Absorber mit Polyetherpolyol erfolgt etwa im Verhältnis 3 : 1. Der Schaum hat klebende Eigenschaften, die durch aluminisiertes Vlies gänzlich unterdrückt werden müssen, um zur Wundbehandlung eingesetzt werden zu können.

Es war nun Aufgabe der Erfindung, Hydrogelschäume zu entwickeln, die gegenüber dem Stand der Technik weniger Absorber enthalten, eine zusätzliche Entklebungsschicht grundsätzlich nicht benötigen sowie eine höhere Eigenschaftsflexibilität bezüglich des Kleb- und Saugverhaltens besitzen. Zudem soll auch das Streichen von extrem dünnen Schaumschichten möglich sein. Dabei sollen die Gelschäume einerseits auf der Haut haften, andererseits aber nicht mit der Wundoberfläche verkleben.

Diese Aufgabe wird gelöst durch selbstklebende, hydrophile Polyurethangelschäume, die erhältlich sind aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 15—62 Gew.-%, vorzugsweise 20—57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25—47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und  
(B) 85—38 Gew.-%, vorzugsweise 80-43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75—53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvalenzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0—100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112.  
 c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls  
 d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen.

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate ( $F_I$ ) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung ( $F_P$ ) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl ( $K$ ) der Formel

$$K = \frac{300 \pm X}{(F_I \cdot F_P) - 1} + 7$$

gehört, in welcher  $X \leq 120$ , vorzugsweise  $X \leq 100$ , besonders bevorzugt  $X \leq 90$  ist und die Kennzahl  $K$  bei Werten zwischen 15 und 70 liegt, wobei die angegebenen Mittelwerte von Molekulargewicht und OH-Zahl als Zahlenmittel zu verstehen sind,

2. einem Wasser absorbierenden Material und

3. einem im wesentlichen nichtwäßrigen Schäumungsmittel.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane angele sind in der EP-Patentschrift 147 588 beschrieben und können aus den an sich aus der Polyurethanchemie bekannten Ausgangsverbindungen nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wie sie z. B. in DE-OS 31 03 499 und DE-OS 31 03 500 beschrieben werden. Wesentlich ist jedoch, daß bei der Auswahl der gelbildenden Komponenten die oben definierten Bedingungen eingehalten werden, da sonst anstelle von selbsthaftenden Gelen klebfreie, elastische Gele erhalten werden.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polyhydroxylverbindungen sind Polyetherpolyole, wie sie in den oben genannten Deutschen Offenlegungsschriften ausführlich genannt sind.

Als Polyisocyanatkomponente sind sowohl (cyclo)aliphatische als auch aromatische Isocyanate geeignet. Bevorzugte (cyclo)aliphatische Polyisocyanate sind 1,6-Hexamethylen-diisocyanat sowie dessen Biurete und Trimerisate bzw. hydrierte Diphenylmethandiisocyanat ("MDI")-Typen. Bevorzugte aromatischen Polyisocyanate sind solche, die durch Destillation erhalten werden, wie MDI-Gemische aus 4,4'- und 2,4'-Isomeren oder 4,4'-MDI, sowie Toluylendiisocyanat ("TDI")-Typen. Die (cyclo)aliphatischen und die aromatischen Isocyanate können aufgrund von Modifizierungen, z. B. Biuretisierung, Trimerisierung oder Präpolymerisierung, auch höherfunktionelle Anteile beinhalten.

Die Diisocyanate können insbesondere z. B. aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate oder aber aus durch Präpolymerisierung mit Aminen, Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten modifizierten Produkten gewählt werden. Bevorzugt sind 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, oder aber aus durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildete modifizierte Produkte. Als sehr günstig hat sich beispielsweise durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigtes 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan erwiesen.

Bevorzugt werden ein oder mehrere Polyetherpolyole verwendet, die durch Anlagerung von Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid an übliche Startermoleküle erhältlich sind und wie sie z. B. in EP 147 588 beschrieben sind.

Bevorzugte Polyether-Polyole sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Sie wurden durch Anlagerung von Propylenoxid und gegebenenfalls Ethylenoxid an die angegebenen Startermoleküle in an sich bekannter Weise hergestellt.

	Polyol Nr.	Propylen- oxid %	Ethylen- oxid %	Starter- molekül	OH- Zahl	OH- Funktio- nalität
5	1	80	20	PET	36	4
10	2	100	-	Sorbit	46	6
	3	73	27	Sorbit	30	6
	4	45	55	TMP	56	3
15	5	100	-	PET	72	4
	6	100	-	TMP	56	3
	7	90	10	Sorbit	83	6
20	8	100	-	EDA	61	4
	9	83	17	TMP	35	3
	10	100	-	PET	45	4

PET = Pentaerythrit

TMP = Trimethylolpropan

EDA = Ethylendiamin

Die Startermoleküle für die Polyetherpolyole sind z. B. Pentaerythrit, Sorbit, Trimethylolpropan oder Ethylendiamin.

Besonders vorteilhaft werden die Katalysatoren oder Beschleuniger gewählt aus der Gruppe bestehend aus

- Organischen Säuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, n-Butylphosphorsäure
- Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere Zinnnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiacetat
- Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere Eisenstearat
- Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methyldianilin, Imidazole
- tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2—6 Kohlenstoffatome haben.

Erfindungsgemäß werden die Ausgangskomponenten so gewählt, daß im gelbildenden Reaktionsgemisch die mittlere NCO-Funktionalität zwischen 2 und 4, die mittlere Polyol-Funktionalität zwischen 3 und 6 und die Isocyanatkennzahl zwischen 15 und 70, vorzugsweise zwischen 18 und 55, besonders bevorzugt zwischen 20 und 45, liegen.

Die Polyurethan-Gele können gegebenenfalls aus der Polyurethan-Chemie an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten, wie z. B. Füllstoffe und Kurzfasern auf anorganischer oder organischer Basis, Metallpigmente, oberflächenaktive Substanzen oder flüssige Streckmittel wie Substanzen mit einem Siedepunkt von über 150°C.

Als organische Füllstoffe seien beispielsweise Schwerspat, Kreide, Gips, Kieserit, Soda, Titandioxid, Ceroxid, Quarzsand, Kaolin, Ruß und Mikrohohlkugeln genannt.

An organischen Füllstoffen können z. B. Pulver auf Basis von Polystyrol, Polyvinylchlorid, Harnstoff-Formaldehyd und Polyhydrazodicarbonamid eingesetzt werden. Als Kurzfasern kommen z. B. Glasfasern von 0,1—1 mm Länge oder Fasern organischer Herkunft, wie z. B. Polyester- oder Polyamidfasern, in Frage. Metallpulver, wie z. B. Eisen- oder Kupferpulver, können ebenfalls bei der Gelbildung mitverwendet werden. Um den erfindungsgemäßen Gelen die gewünschte Färbung zu verleihen, können die bei der Einfärbung von Polyurethanen an sich bekannten Farbstoffe oder Farbpigmente auf organischer oder anorganischer Basis verwendet werden, wie z. B. Eisenoxid- oder Chromoxidpigmente, Pigmente auf Phthalocyanin- oder Monoazo-Basis. Als oberflächenaktive Substanzen seien z. B. Cellulosepulver, Aktivkohle, und Kieselsäurepräparate genannt.

Als flüssige Streckmittel können beispielsweise Ethylstearat, Laurinsäurehexylester, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat oder Dodecylsulfonsäureester verwendet werden.

Weiterhin können als flüssige Streckmittel auch höhermolekulare Polyole eingesetzt werden, deren Hydroxylgruppen verethert, verestert oder urethanisiert sind, sowie Paraffinöle und Silikonöle.

Der Gehalt an Füllstoffen und Streckmitteln in dem Gel kann vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf

das Gesamtgewicht des Gels, betragen.

Zur Modifizierung der Hafteigenschaften der Gele können gegebenenfalls Zusätze von polymeren Vinylverbindungen, Polyacrylaten und sonstigen in der Klebstoff-Technik üblichen Copolymeren bzw. auch Klebmittel auf Naturstoffbasis bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gelmasse, zugegeben werden.

Die Füll- und Zusatzstoffe können auch aus den üblichen Substanzklassen gewählt werden. Insbesondere sind vorteilhaft Farbstoffe, Pigmente Lichtschutzmittel, Konservierungsmittel, Duftstoffe, antimikrobiell wirksame Substanzen, sonstige Wirkstoffe wie beispielsweise kühlend wirkende Substanzen (z. B. Menthol) oder solche, die die Durchblutung fördern oder ein Wärmegefühl erzeugen.

Bevorzugte Wasser absorbierende Materialien sind als Superabsorber bekannte Wasser absorbierende Salze von Polyacrylaten und deren Copolymeren, insbesondere die Natrium- oder Kaliumsalze. Sie können unvernetzt oder vernetzt sein und sind auch als Handelsprodukte erhältlich. Insbesondere sind solche Produkte geeignet, wie sie in der DE-A-37 13 601 offenbart werden und auch Superabsorber der neuen Generation mit nur noch geringen Anteilen an austrockenbarem Wasser, wie sie in der Literatur beschrieben sind.

Bevorzugte Produkte sind schwach vernetzte Polymerisate auf der Basis Acrylsäure/Natriumacrylat. Solche Natriumpolyacrylate sind als Favor 922-SK (Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, Deutschland) erhältlich.

Weitere geeignete Superabsorber z. B. Carboxymethylcellulose und Karaya sind ebenfalls möglich.

Die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials kann bis zum 1,5-fachen der Gewichtsmenge der Polyhydroxyverbindung betragen. Bevorzugt beträgt die Gewichtsmenge des Wasser absorbierenden Materials 100 bis 5 Gew.-%, vorteilhaft auch 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 35 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyhydroxyverbindung.

Das Wasser absorbierende Material liegt vorzugsweise in fein gemahlener Form vor, insbesondere wenn dünne Schichtschichten gewünscht werden. Die Teilchengröße der Wasser absorbierenden Materialien, d. h. der Durchmesser des überwiegenden Anteils der Teilchen dieses Materials liegt vorzugsweise unter 300 µm, bevorzugt unter 200 µm, insbesondere aber unter 100 µm. Bevorzugt beträgt die Teilchengröße 1 bis 100 µm, insbesondere 1 bis 30 µm.

Als nichtwäßriges Schäumungsmittel können wasserfreie oder weitgehend wasserfreie, vorzugsweise inerte Gase oder niedrig siedende Lösungsmittel verwendet werden, die sich dann in den Polyurethangelschäumen in fein verteilter Form befinden. Es können auch Gemische dieser Schäumungsmittel verwendet werden. Besonders bevorzugt werden Luft, Stickstoff oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase, insbesondere aber Stickstoff. Eine zusätzliche Schäumung durch einen Wasserezusatz ist nicht erforderlich. Geeignete Lösungsmittel sind niedrigsiedende Lösungsmittel wie Ester, Ketone, Alkane und chlorierte Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkylacetate wie Ethylacetat oder Trichlorfluormethan, Dichlordifluormethan, Methylenchlorid sowie die Treibgas-Ersatzstoffe.

Der Schäumungsgrad läßt sich durch die eingearbeiteten Mengen an Schäumungsmittel in weiten Grenzen variieren. So läßt sich die Dichte des Schaumes auf Werte von etwa 0,15—1,1 g/cm<sup>3</sup> einstellen. Dieser Dichtebereich ist für die Wundbehandlung geeignet.

Vorzugsweise sind alle verwendeten Ausgangsstoffe wasserfrei oder weitgehend wasserfrei oder als großtechnische Produkte wasserarm. Geeignet sind aber auch wasserhaltige Stoffe, in denen das Wasser so gebunden ist, daß es nicht reagiert.

Vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

20—95 Gew.-% Polyhydroxyverbindung

1—60 Gew.-% Polyisocyanat

5—60 Gew.-% Superabsorber

0,0001—10 Gew.-% Beschleuniger

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm<sup>3</sup> ergibt.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Schäume erhältlich aus

50—70 Gew.-% Polyhydroxyverbindung

5—25 Gew.-% Polyisocyanat

5—40 Gew.-% Superabsorber

0,001—1 Gew.-% Beschleuniger

und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,3 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup> ergibt.

Vorteilhaft ist es, Gewichts-Verhältnisse von Polyhydroxyverbindung : Polyisocyanat von (5—35) : 1 zu wählen, insbesondere etwa (10—25) : 1. Die Topfzeit als Maß für die Verarbeitbarkeit dieser Massen liegt zwischen 0,5 und 30 Minuten.

Die eingesetzten Polyetherpolyole können beispielsweise Handelsprodukte sein wie Levagel VP SN 100 und als Diisocyanate haben sich Handelsprodukte wie Desmodur PF, Desmodur N 100, IPDI und Desmodur W als geeignet erwiesen (Handelsprodukte der Bayer AG).

Für die Beschleuniger, so das Dibutylzinndilaurat, ist Desmorapid Z/SN, für Zinn-II-ethylhexoat Desmorapid SO ein vorteilhaftes Handelsprodukt (Bayer AG).

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanschäume, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethaneles,

2. ein Wasser absorbierendes Material und

3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel

vereinigt und miteinander mischt und schäumt, wobei Gase während des Vermischens eingebracht, insbesondere eingerührt oder eingeschlagen werden und eingebrachte Lösungsmittel durch Verdampfen in der Masse die

Schäumung bewirken, wozu die Masse gegebenenfalls erwärmt wird.

Die Erwärmung erfolgt vorzugsweise in dem sich gegebenenfalls anschließenden Härtungsprozeß, insbesondere bei Temperaturen von 20° bis 140°C und Zeiten von 24 Stunden bis zu einigen Sekunden.

Die Herstellung der Gele kann insbesondere gemäß EP 147 588 auf verschiedene Weise erfolgen.

- 5 Man kann z. B. nach dem one-shot- oder dem Prepolymer-Verfahren arbeiten. Beim one-shot Verfahren werden alle Komponenten, d. h. Polyole, Di- und/oder Polyisocyanate, die Isocyanat-Polyadditionsreaktion beschleunigende Katalysatoren und gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten auf einmal zusammengegeben und intensiv miteinander vermischt.

- 10 Beim Prepolymer-Verfahren sind zwei Arbeitsweisen möglich. Entweder stellt man zunächst ein Isocyanat-Prepolymer her, indem man einen entsprechenden Anteil der Polyolmenge mit der gesamten, für die Gelbildung vorgesehenen Isocyanatmenge umsetzt, und fügt dann dem erhaltenen Prepolymer die restliche Menge an Polyol sowie gegebenenfalls Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten zu und mischt intensiv. Oder man setzt die gesamte, für die Gelbildung vorgesehene Menge an Polyol mit einem Teil der Isocyanatmenge zu einem Hydroxyl-Prepolymer um und mischt anschließend die restliche Menge an Isocyanat zu.

- 15 Eine erfindungsgemäß besonders vorteilhafte Arbeitsweise ist eine Variante aus dem one-shot-Verfahren und dem Hydroxyl-Prepolymer-Verfahren. Hierbei werden das Polyol bzw. Polyolgemisch, gegebenenfalls die Füll- und Zusatzstoffe und die übrigen Komponenten der Katalysator und zwei verschiedene Diisocyanate in einem Schuß zusammengegeben und intensiv vermischt, wobei ein Diisocyanat aliphatischer Natur ist. Man kann davon ausgehen, daß durch die stark unterschiedliche Reaktivität der beiden Diisocyanate zunächst ein Hydroxylprepolymer entsteht, das sodann innerhalb von Minuten mit dem anderen Diisocyanat unter Gelbildung reagiert.

Bei diesen Verfahrensweisen kann die Förderung, Dosierung und Mischung und Schäumung der Einzelkomponenten und der übrigen Komponenten oder Komponentengemische mit den für den Fachmann in der Polyurethan-Chemie an sich bekannten Vorrichtungen erfolgen.

- 25 Das Schäumen mit einem nichtwäßrigen Schäumungsmittel vorzugsweise durch Einrühren oder Einschlagen von Luft ist an sich bekannt, bietet aber hier im speziellen besondere Vorteile:

- Die erfindungsgemäßen, vorteilhaften Polyurethanegele können leicht zwischen gering und sehr stark klebend durch Variationen des Verhältnisses von NCO/OH gesteuert werden. Diese exakte Steuerung ist in einfacher Weise nur dann möglich, wenn im wesentlichen wasserfrei gearbeitet wird. Der Grund hierfür liegt in der extrem hohen Wasserabsorptionsfähigkeit der Superabsorber, da zugesetztes Wasser, das für den Schäumungsprozeß zur Verfügung stehen muß, in einer unkontrollierten Weise dem Prozeß entzogen werden kann und wird, so daß es ungleich schwieriger ist, die Produkteigenschaften gezielt einzustellen.

Das erfindungsgemäße Schaummaterial erfüllt alle gestellten Anforderungen.

- 30 Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Gelschäume die Eigenschaft, daß sie im feuchten Wundmilieu klebende Eigenschaften vollständig verlieren. Außerdem ist es leicht möglich, unterschiedliches Ansaugverhalten zu steuern. Auf der unverletzten Haut zeigen die erfindungsgemäßen Schäume dagegen die erwünschten selbstklebenden Eigenschaften.

Insbesondere ist es möglich, die Hafteigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume durch das Verhältnis von Polyol zu Isocyanat zu steuern.

- 40 Insbesondere das Saugverhalten wird durch Schäumen und den Zusatz von wasserabsorbierenden Mitteln verbessert. Zusätzlich kann dadurch die Ansaugeschwindigkeit bei gleichbleibender Gesamtbindekapazität gesteuert werden. Beispielsweise erfolgt bei stärkerer Schäumung und/oder höherem Superabsorbergehalt eine schnellere Aufnahme von Wundsekreten.

- Die Schäume können nach einer vorteilhaft etwa 0,5–30 Minuten messenden Topfzeit zu flächigen Gebilden ausgegossen oder ausgestrichen werden. Auf diese Weise sind Schaumdicken von 0,015 mm bis 15 cm problemlos erreichbar. Durch den Einsatz von fein gemahlenem Absorber sind beim Verstreichen dünne Masseaufträge bis zu 15 g/m<sup>2</sup> gut herstellbar. Es ist aber auch möglich und vorteilhaft, Gegenstände aus den erfindungsgemäßen Hydrogelschäumen anzufertigen, welche nicht flächig, sondern ausgeprägt raumfüllend sind, beispielsweise durch übliche Gußverfahren.

- 50 Die entstehenden Schäume sind offenporige Schäume. Es ist also nicht notwendig, sie durch Schnittverfahren in solche umzuwandeln.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Hydrogelschäume nach an sich bekannten Verfahren auch auf flächige Träger, z. B. Gewebe, Gewirke, Vliese oder Folien aufgetragen werden, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

- 55 Die in diesen erfindungsgemäßen selbsthaftenden Flächengebilden enthaltenen Trägermaterialien können unterschiedlichster Herkunft sein, d. h. Materialien auf Basis von natürlichen, halb- oder vollsynthetischen Rohstoffen sowie organischen oder anorganischen Ursprungs sind verwendbar. Beispielsweise lassen sich Kunststoff- und Metallfolien, Matten, Vliese, Gewirke, Gestricke oder Gewebe aus organischem oder anorganischem Fasermaterial, Papier und Schaumstoff-Folien oder auch Kombinationen aus diesen Trägermaterialien einsetzen. Für die medizinische Anwendung bevorzugt sind luft- und feuchtigkeitsdurchlässige Flächengebilde, z. B. mikro- und makroporöse Kunststoffolien und Vliese, sowie elastische textile Trägermaterialien, insbesondere Stretchgewebe, und Mullbinden.

- 60 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung selbsthaftender Flächengebilde auf Basis von mit Polyurethan-Gelschäumen beschichteten Trägermaterialien; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die oben definierten Schäume oder zur Schaumgelbildung befähigten Reaktionsgemische auf die Oberfläche eines Trägermaterials aufbringt, z. B. nach Direktverfahren oder Umkehrverfahren durch Gießen oder Rakeln, wobei die Oberfläche mit dem gelbildenden Reaktionsgemisch gegebenenfalls nur teilweise bedeckt wird. Die Schichtdicke des Gelschaumes kann z. B. zwischen 0,015 mm und 150 mm, vorzugsweise zwi-

schen 0,1 mm und 50 mm, besonders bevorzugt zwischen 0,1 mm und 6 mm, liegen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flächengebilde kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Die Arbeitsweise hängt von den vorgegebenen, mit einer Haftschrift zu versehenen Flächengebilden ab. Wenn man bereits zugeschnittene Trägermaterialien vorliegen hat, ist oftmals eine diskontinuierliche Arbeitsweise vorteilhaft. Die kontinuierliche Arbeitsweise empfiehlt sich bei der Beschichtung von Trägermaterialien, die in endloser Form, z. B. als Rollenware, vorliegen. Der Auftrag der Schaum-Haftschrift auf das Trägermaterial kann dabei direkt oder nach dem Umkehrverfahren erfolgen. Das Reaktionsgemisch läßt sich bei den genannten Verfahren auch, bevor es durch die Reaktion erstarrt, rakeln.

Obwohl die Kohäsion der erfindungsgemäßen Schäume gut ist, kann eine Nachbehandlung der erfindungsgemäßen Schäume und Flächengebilde durch die Bestrahlung mit gamma-Strahlen, wodurch die Kohäsion in der Gelschicht verbessert wird, vorteilhaft sein.

Obwohl es, wie erwähnt, möglich ist, die Hafteigenschaften der erfindungsgemäßen Schäume zu steuern, so daß die erhaltenen Schäume oder die damit beschichteten Träger gut selbstklebend sein können, können sie vorteilhaft auf einer der beiden oder auch beiden Großflächen mit einer üblichen Selbstklebemasse beschichtet werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyurethangelschäume oder der damit hergestellten selbsthaftenden Flächengebilde in der Medizin, z. B. zur Behandlung von Defektwunden bzw. zu deren Prophylaxe, insbesondere als Heftpflaster oder Wundverband oder Wundpflaster, Bandage oder Binde sowie als Schutz und Polstermaterial, insbesondere zur Prophylaxe.

Der fertige Schaum, vorzugsweise die vorabbeschriebenen flächigen Gebilde, vorteilhaft aber auch die mit Hydrogelschaum beschichteten Träger, können beispielsweise dazu dienen, Oberflächenwunden oder chirurgische Wunden zu versorgen.

Ein besonders vorteilhaftes Anwendungsgebiet ist die Versorgung tiefer Wunden. Insbesondere deshalb, weil die erfindungsgemäßen Schäume aufeinander haften können. Eine oder mehrere dünne Schaumschichten, die einzeln sehr bequem in geeignete Formen zu schneiden sind, können z. B. modelliert und der Wunde angepaßt werden, ohne daß es weiterer Fixierungshilfsmittel bedürfte. Dadurch wird die gleiche Wirkung erzielt wie mit dicken Schaumschichten.

Die gute kohäsive Eigenschaft der erfindungsgemäßen Schäume läßt sie auch gut zur Verwendung auf kohäsiven Binden geeignet sein. Dazu werden sie z. B. auf elastische oder starre Träger-Materialien aufgetragen.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind, soweit nicht anders angegeben, alle Mengen und Prozentangaben auf das Gewicht und die Gesamtzusammensetzung der Zubereitung bezogen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne daß aber beabsichtigt ist, die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

#### Beispiele

Die folgenden Reaktionskomponenten werden in einem kommerziell verfügbaren Schaummischkopf mit kommerziell verfügbaren Dosiereinrichtungen zusammengeführt und in diesem innig vermischt. Dann wird die Masse auf ein silikonisiertes Papier gestrichen und mit einem weiteren silikonisierten Papier eingedeckt. Anschließend läßt man die Masse bei Raumtemperatur ausreagieren. Zur Untersuchung der Eigenschaften werden beide Trennpapiere entfernt.

#### Beispiel 1

Polyetherpolyol (Levigel VP SN 100)	100 kg
Superabsorber (Favor SAB 922-SK)	39 kg
Dibutylzinndilaurat	0,01 kg
Diisocyanat (Desmodur PF)	6,6 kg
Stickstoff	300 l

Es resultiert ein schwach klebender, offenporiger Schaum mit 0,45 g/cm<sup>3</sup> Dichte. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 25 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen.

#### Beispiel 2

Polyetherpolyol (Levigel VP SN 100)	100 kg
Superabsorber (Favor SAB 922-SK)	39 kg
Dibutylzinndilaurat	0,01 kg
Diisocyanat (Desmodur PF)	6,6 kg
Stickstoff	270 l

Es resultiert ein schwach klebender, offenporiger Schaum mit 0,55 g/cm<sup>3</sup> Dichte. Das Material kann nach 90 Minuten etwa 10 g Wasser pro Gramm seines Eigengewichts aufnehmen.

## Beispiel 3

Polyetherpolyol (Levagel VP SN 100)	100 kg
Superabsorber (Favor SAB 922-SK)	54 kg
Dibutylzinndilaurat	0,08 kg
Diisocyanat (Desmodur PF)	6,6 kg
Stickstoff	300 l

Es resultiert ein klebender, offenporiger Schaum mit einer Dichte von  $0,53 \text{ g/cm}^3$ . Das Material hat nach 90 Minuten 115 g Wasser pro Gramm Eigengewicht aufgenommen.

Die Produkte aller Beispiele können auch einseitig mit einer nicht oder nur schwer ablösbaren, flexiblen Folie aus Polyester kaschiert werden, wobei das Material dann etwa 40% seiner Quelfähigkeit (nach 90 Minuten) verliert.

Die Schichtdicke beträgt etwa 2 mm.

Werden in den vorstehenden Beispielen erfindungsgemäß statt Stickstoff andere Gase wie Luft oder Gasgemische oder Kohlendioxid verwendet, so erhält man gleiche Ergebnisse.

Mit den vorstehend beschriebenen Schäumen und den schaumbeschichteten Trägern erhält man hervorragend saugfähige Wundpflaster und Wundverbände.

## Patentansprüche

1. Selbstklebende, hydrophile Polyurethangelschäume, erhältlich aus

1. einem Polyurethangel, welches

(A) 15—62 Gew.-%, vorzugsweise 20—57 Gew.-%, besonders bevorzugt 25—47 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), eines kovalent vernetzten Polyurethans als hochmolekulare Matrix und

(B) 85—38 Gew.-%, vorzugsweise 80—43 Gew.-%, besonders bevorzugt 75—53 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B) einer oder mehrerer in der Matrix durch Nebenvaleanzkräfte fest gebundenen Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, vorzugsweise zwischen 1500 und 8000, besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112, vorzugsweise zwischen 25 und 84, besonders bevorzugt zwischen 28 und 56, als flüssigem Dispersionsmittel, wobei das Dispersionsmittel im wesentlichen frei ist an Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, vorzugsweise unter 1000, besonders bevorzugt unter 1500, sowie gegebenenfalls

(C) 0—100 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), an Füll- und/oder Zusatzstoffen enthält, und welches erhältlich ist durch Umsetzung einer Mischung von

a) einem oder mehreren Polyisocyanaten,

b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen 1000 und 12000, und einer mittleren OH-Zahl zwischen 20 und 112,

c) gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleunigern für die Reaktion zwischen Isocyanat- und Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls

d) aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Füll- und Zusatzstoffen,

wobei diese Mischung im wesentlichen frei ist von Hydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht unter 800, die mittlere Funktionalität der Polyisocyanate ( $F_I$ ) zwischen 2 und 4 liegt, die mittlere Funktionalität der Polyhydroxylverbindung ( $F_P$ ) zwischen 3 und 6 beträgt und die Isocyanatkennzahl ( $K$ ) der Formel

$$300 \pm X$$

$$K = \frac{\quad}{\quad} + 7$$

$$(F_I \cdot F_P) - 1$$

gehört, in welcher  $X \leq 120$ , vorzugsweise  $X \leq 100$ , besonders bevorzugt  $X \leq 90$  ist und die Kennzahl  $K$  bei Werten zwischen 15 und 70 liegt.

2. einem Wasser absorbierenden Material und 3. einem im wesentlichen nichtwäßrigen Schäumungsmittel.

2. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel (A) 20—57 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), des kovalent vernetzten Polyurethans und (B) 80—43 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus (A) und (B), der Polyhydroxylverbindungen des flüssigen Dispersionsmittels enthält.

3. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethangel (A) 25—47 Gew.-% des kovalent vernetzten Polyurethans und (B) 75—53 Gew.-% der Polyhydroxylverbindungen des flüssigen Dispersionsmittels enthält.

4. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhydroxylverbindungen Polyetherpolyole sind.

5. Polyurethangelschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diisocyanate gewählt werden



aus der Gruppe der unmodifizierten aromatischen oder aliphatischen Diisocyanate, beispielsweise 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, und der durch Präpolymerisierung mit Polyolen oder Polyetherpolyolen gebildeten, modifizierten Produkte, beispielsweise des durch Präpolymerisierung mit Tripropylenglycol verflüssigten 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethans.

6. Polyurethangelschäume nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschleuniger gewählt werden aus der Gruppe bestehend aus
  - Organischen Säuren, insbesondere p-Toluolsulfonsäure, n-Butylphosphorsäure
  - Organozinnverbindungen, einschließlich deren Salze organischer und anorganischer Säuren, insbesondere Zinnnaphthenat, Zinnbenzoat, Dibutylzinndioctoat, Dibutylzinndiacetat, Zinn-II-ethylhexoat und Dibutylzinndiacetat
  - Eisensalzen höherer Fettsäuren, insbesondere Eisenstearat
  - Aminen, zum Beispiel Isophorondiamin, Methyldianilin, Imidazole
  - tertiären Aminen, insbesondere Trialkylamine, wobei die Alkylreste jeweils vorteilhaft 2—6 Kohlenstoffatome haben.
7. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnete daß das Wasser absorbierende Material ein Superabsorber ist.
8. Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nichtwäßrigen Schäumungsmittel Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid oder Gemische dieser Gase sind.
9. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1, erhältlich aus
  - 20—95 Gew.-% Polyhydroxylverbindung
  - 1—60 Gew.-% Polyisocyanat
  - 5—60 Gew.-% Superabsorber
  - 0.0001—10 Gew.-% Beschleuniger
 und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,15 bis 1,1 g/cm<sup>3</sup> ergibt.
10. Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1, erhältlich aus
  - 50—70 Gew.-% Polyhydroxylverbindung
  - 5—25 Gew.-% Polyisocyanat
  - 5—40 Gew.-% Superabsorber
  - 0.001—1 Gew.-% Beschleuniger
 und dem nichtwäßrigen Schäumungsmittel in einer Menge, die Dichten von 0,3 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup> ergibt.
11. Verfahren zur Herstellung der Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
  1. die vorstehend unter 1. genannten und definierten Komponenten (A), (B) und (C) sowie a), b), c), und d) des Polyurethaneles
  2. ein Wasser absorbierendes Material und
  3. ein nichtwäßriges Schäumungsmittel
 vereinigt und miteinander mischt und schäumt.
12. Selbsthaftende Flächengebilde bestehend aus einem flächigen Träger mit einem Auftrag aus einem Polyurethangelschaum gemäß Anspruch 1.
13. Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein Trägermaterial einen Polyurethangelschaum oder ein zur Schaumbildung befähigtes Gemisch gemäß Anspruch 1 aufbringt.
14. Verwendung der Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1 oder der damit erhaltenen Flächengebilde in der Medizin, insbesondere als Heftpflaster, Wundpflaster, Wundverband, Bandage oder Binde, Schutzmaterial oder Polstermaterial.
15. Verwendung der Polyurethangelschäume gemäß Anspruch 1 oder der damit erhaltenen Flächengebilde zur Versorgung von Wunden.

- Leerseite -